

**PAT-NO:** JP411031526A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11031526 A  
**TITLE:** LITHIUM SECONDARY BATTERY  
**PUBN-DATE:** February 2, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HORIUCHI, HIROSHI	
TSUTSUMI, MASAMI	
WATANABE, ISAO	
MIYASHITA, TSUTOMU	
YAMAMOTO, TAMOTSU	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
FUJITSU LTD	N/A

**APPL-NO:** JP09183871

**APPL-DATE:** July 9, 1997

**INT-CL (IPC):** H01M010/40

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To maintain high voltage and high energy density, and enhance the charging and discharging efficiency of a lithium negative electrode by adding carbonate having a specific structure substituent into a nonaqueous electrolyte, prepared by dissolving a lithium salt in an organic solvent.

**SOLUTION:** Carbonate is a compound shown by Formula 1, the R of the formula 1 is a formula 2, a formula 3, or a formula 4. In formulas, R1 to R4 are H, a C1-6 alkyl group, a phenyl group, a benzyl group, or a benzyloxycarbonyl group, and (m), (n) are one to ten. For instance, bis(4- nitrophenyl) carbonate, 2-(trimethyl silyl)ethylp-nitrophenylcarbonate, and the like can be cited. In a lithium secondary battery provided with a negative electrode made of lithium or lithium alloy, a positive electrode capable of charging and discharging lithium ions, and nonaqueous electrolyte prepared by dissolving lithium salt in organic solvent, the dissolution of the lithium negative electrode electrochemically reacting with nonaqueous electrolyte during the repetition of charging and discharging cycle with respect to its surface, and the deposition of lithium metal become uniform.

**COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-31526

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
H01M 10/40

識別記号

FI  
H01M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-183871

(22)出願日 平成9年(1997)7月9日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72)発明者 堀内 博志

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 堤 正己

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 本発明は非水電解液を用いたリチウム二次電池に関し、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電可能なサイクル回数を増大させ、リチウム負極の充放電効率の向上を図ったリチウム二次電池の提供を目的とする。

【解決手段】 リチウム、又はリチウム合金からなる負極とリチウムイオンの充放電可能な正極とリチウム塩を有機溶媒に溶解させた標準非水電解液を備えるリチウム二次電池であって、該標準非水電解液に対して、例えばビス(4-ニトロフェニル)カーボネート等の炭酸エステルからなる添加剤を1.0 Wt%程度添加した非水電解液を用いることにより、充放電可能なサイクルの長寿命化と充放電効率の良好なリチウム二次電池を実現することが可能となる。

本発明の標準非水電解液〔1mol/L-LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(1:2)〕へ添加する添加剤別と充放電可能なサイクル数との関係を示す図

標準非水電解液 (1mol/L-LiPF <sub>6</sub> /EC+DMC) に対する添加剤	添加量 (wt %)	充放電 サイクル数 (回数)	構 造 式
ビス(4-ニトロフェニル) カーボネート	1.0	69	
2-(トリフルオロメチル)エチル 4- ニトロフェニル カーボネート	1.0	65	
2-(トリフルオロメチル)エチル p- ニトロフェニル カーボネート	1.0	51	
添加剤なし	0	29	—

1

2

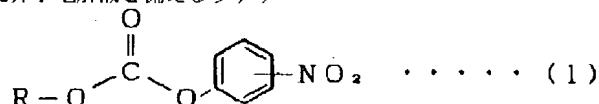
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、またはリチウム合金からなる負極と、リチウムイオンの充放電可能な正極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備えるリチウ\*

\*ム二次電池であって、

上記非水電解液に、構造式(1)

【化1】



で表される炭酸エステル(式中のRはアルキル基を有する化合物)が添加されていることを特徴とするリチウム

※で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項2】 前記構造式(1)中のRが構造式(2)

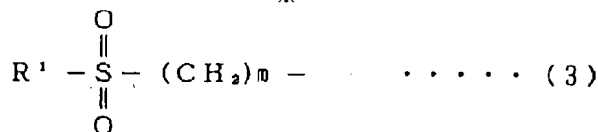
【請求項3】 前記構造式(1)中のRが構造式(3)

【化3】

【化2】



※

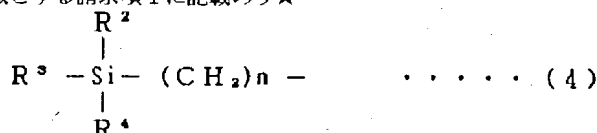


(但し、式中のR<sup>1</sup>は水素原子、炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンジロキシカルボニル基から選ばれる基、mは1~10である)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリ★

★チウム二次電池。

【請求項4】 前記構造式(1)中のRが構造式(4)

【化4】



(但し、式中のR<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンジロキシカルボニル基から選ばれる基、nは1~10である)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液を用いたリチウム二次電池に関するものである。近年、時計、電卓等に用いる電池として金属リチウムを負極とする一次電池が高電圧(3~4V)と高エネルギー密度であるという点で注目され、実用化されている。しかしながらパーソナルコンピュータ、ワードプロセッサやビデオカメラ、電話等のポータブル化に伴って、充放電可能な電池が必要となっている。

【0002】現在、3V級のリチウム二次電池が開発され、実用化されているが、なおその電圧、エネルギー密度の点では十分に満足できるものではなく、より高エネルギー密度で充放電サイクル特性に優れた4V級のリチウム二次電池の実用化が期待されている。

☆【0003】

【従来の技術】従来の金属リチウム(Li)を負極として用いたリチウム二次電池は、正極の活物質としてマンガン酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、またはコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を用いている。また電解液としては6弗化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)や過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)等からなるリチウム塩の溶質を、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)などを混合してなる有機溶媒に溶解した非水電解液を用いて電池電圧が4Vと高く、高エネルギー密度の二次電池の実現に向かって鋭意、研究・開発が試みられている。

【0004】上記した二次電池では、充放電サイクルの繰返しによって前記リチウム負極は前記非水電解液と電気化学的な可逆反応が行われ、例えば放電時には負極であるリチウムが非水電解液中にイオンとして溶解し、充電時には前記リチウム負極上にリチウムイオンが金属リチウムとして析出するという現象が繰返して生じる。

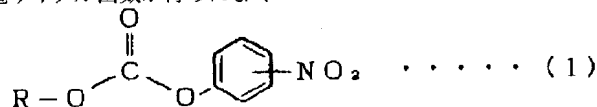
【0005】従って、高電圧で、高エネルギー密度の二次電池を得るためには、充放電反応の可逆性が良好で、

☆50

リチウム負極に対する非水電解液の電気化学的な安定性を有することが重要となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した従来のリチウム負極を用いるリチウム二次電池では、充放電の繰り返しに伴ってリチウム負極が非水電解液と反応してその表面が異常に変化する。即ち、充電時のリチウム負極の表面には金属リチウム以外の導電性の低い絶縁性で、放電時の非水電解液に対して不溶解となる何等かの不動態膜が形成される。また充電時のリチウム負極の表面に析出する電析リチウムが樹枝状、繊維状、或いは針状という、所謂デンドライトになり、これが成長することにより負極と正極の内部短絡が発生したり、負極より脱落して反応性の高い金属粉末となって溶解するといったことに起因して、リチウム負極への充電（析出）量に対する放電（溶解）量が小さくなって充放電効率が低下することから十分な充放電サイクル回数を得られなく\*



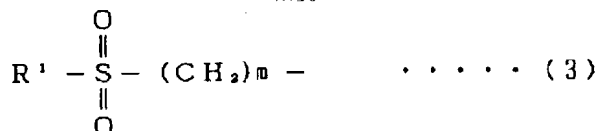
【0010】で表される炭酸エステル（式のRはアルキル基を有する化合物）が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池を用いる。また、前記構造式（1）中のRが構造式（2）

【0011】

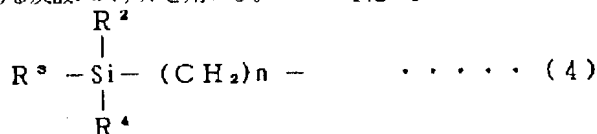
【化6】



※30



【0014】（但し、式中のR<sup>1</sup>は水素原子、炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンジルオキシカルボニル基から選ばれる基、mは1～10である）で表される化合物である炭酸エステルを用いる。★



【0017】（但し、式中のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンジルオキシカルボニル基から選ばれる基、nは1～10である）で表される化合物である炭酸エステルを用いる。

【0018】このようにリチウム二次電池における前記☆50

\*なり、電池寿命が短くなるという欠点があった。

【0007】本発明は上記した従来の問題点に鑑み、充放電サイクルの繰り返し中の非水電解液と電気化学的に反応するリチウム負極の表面に対する溶解と、リチウム金属の析出が均一で、かつ円滑に行われ、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、リチウム負極の充放電効率の向上を図った新規なリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記した目的を達成するため、リチウム、またはリチウム合金からなる負極と、リチウムイオンの充放電可能な正極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備えるリチウム二次電池であって、上記非水電解液に、構造式（1）

【0009】

【化5】

※【0012】で表される化合物である炭酸エステルを用いる。更に、前記構造式（1）中のRが構造式（3）

【0013】

【化7】

★【0015】更に、前記構造式（1）中のRが構造式（4）

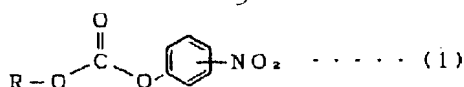
【0016】

【化8】

☆有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液中に、構造式（1）

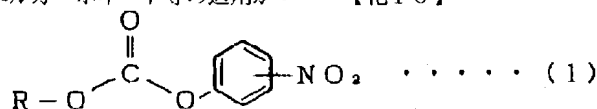
【0019】

【化9】



【0020】で表される炭酸エステルからなる添加剤が添加されていることによって、理由は定かではないが、リチウム負極の表面に前記添加剤が吸着、或いは化学的に反応して電気化学的に安定な面となり、充放電時の非水電解液とリチウム負極との間の電気化学的な反応が微妙に変化してリチウム金属の析出形態が変わり、デンドライトの発生が抑止され、均等な析出や溶解が円滑に生じるためであろうと考察されることから、充放電可能なサイクル数を増大させ、リチウム負極の充放電特性を著しく向上させることができる。従って、充放電効率の良好なリチウム二次電池を実現することが可能となる。

【0021】なお、上記炭酸エステルからなる添加剤の具体的なものとしては、例えばビス(4-ニトロフェニル)カーボネート、2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネート、2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネート等の適用が\*



【0025】中のRが構造式(2)

【0026】

【化11】



【0027】で表される化合物である炭酸エステル、例えばビス(4-ニトロフェニル)カーボネートからなる添加剤を1.0wt%添加された非水電解液が含浸されたガラス繊維濾紙等からなる電解液保持材4が積層配置されている。

【0028】また、前記電解液保持材4上には、更に15mmφの大きさで、22.5mgの重さのコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)からなる正極5、チタンメッシュ6及び集電体7が積層され、該集電体7上に板ばね8を介して上缶1aを前記下缶1bに対してガasket9で内部を気密に保持するよう嵌め込んで一体に圧接成形することにより二次電池を構成している。

【0029】そして、かかる二次電池の前記リチウム負極2と正極5との間に所定の電圧を印加して1.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で充電を行い、例えば4.2Vの電圧に充電されたら放電に切り換え、放電電圧が3.0Vに降下した時点で充電に切り換えるといった充放電サイクルを繰り返し行って充電及び放電の電池容量を測定し、その充放電サイクル数は初期放電容量が80%に減少した回数で判定し、かつ充放電可能なサイクル回数としてカウントする充放電実験を行った。

※50

\*好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下図面を用いて本発明の実施例について詳細に説明する。図1は本発明のリチウム二次電池の充放電特性を測定するためのコイン型セルの一実施例を示す概略分解側断面図である。

【0023】本発明の第1実施例としては、図示のようにステンレス、またはニッケル等からなる下缶(負極端子を兼ねる)1bと上缶(正極端子を兼ねる)1aとで構成するセル容器1における前記下缶1b内に、厚さが70μmで、大きさが15mmφのリチウム負極(Li)2と、該リチウム負極2上にポリプロピレン製のセパレータ3を介して、例えばエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を1:2の容量比で混合した有機溶媒に、6フルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)からなるリチウム塩の電解質を溶解した1mol/1のLiPF<sub>6</sub>/EC+DMCの標準非水電解液に対して、構造式(1)

【0024】

【化10】

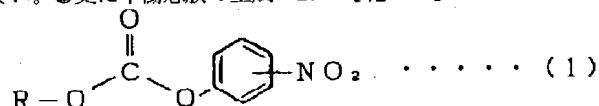
※【0030】その結果、前記リチウム負極2の表面に前記添加剤が吸着、或いは化学的に反応して安定な面となり、充放電時の非水電解液の構成物質とリチウム負極2との間の電気化学的な反応が微妙に変化してリチウム金属の析出・溶解の形態が変わり、デンドライトの発生が抑止され、均等な析出や溶解が円滑に生じるためであろうと考えられる現象に基づくものか理由は定かでないが、充放電可能なサイクル数が図2に示されるように当該添加剤を添加しない従来例の29回と比較して69回と約2倍以上に著しく増加させることができ、リチウム負極2の充放電特性を著しく向上させることが可能となる。

【0031】因に、前記した二次電池のセル容器1内の電解液保持材4に含浸させた非水電解液として、前記標準非水電解液に添加剤を添加しない非水電解液と、該標準非水電解液にビス(4-ニトロフェニル)カーボネートからなる添加剤をその添加量を種々に変えて添加した複数の非水電解液を用いた二次電池をそれぞれ前記した充放電実験により充放電可能なサイクル回数を調べた。

【0032】その充放電実験の結果は図3の添加量と充放電サイクル数との関係を示す図によって明らかなように、前記標準非水電解液に添加剤を添加しない非水電解液を用いた場合の例に比べて、該標準非水電解液に対するビス(4-ニトロフェニル)カーボネートからなる添加剤を1.0wt%程度添加された非水電解液を用いた場合には、充放電可能なサイクル回数が極大値となり、充放電特性が著しく向上することが確認できた。

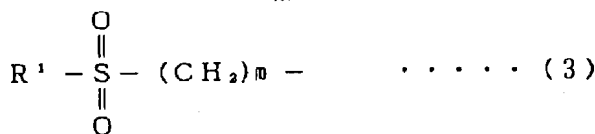
【0033】なお、前記標準非水電解液に対するビス(4-ニトロフェニル)カーボネートからなる添加剤の添加量が0.1wt%以下では該添加量が少ないため前記リチウム負極2に対する添加効果が殆ど発揮されず、また添加剤の添加量が1.0wt%以上では添加剤がリチウム負極2と過剰に反応するためか添加効果は減少する傾向にあることが示されている。従って、前記標準非水電解液に対するビス(4-ニトロフェニル)カーボネートからなる添加剤の添加量は1.0wt%程度が好ましい。

【0034】充放電(溶解・析出)の繰り返しによってリチウム負極の不能による寿命がくる原因は未だ定かではないが、次のようなことも考えられる。即ち、①リチウム金属の析出は電流効率100%近くで行われるが、その際にリチウム負極の表面に非水電解液に対して難溶解、或いは不溶解な電導性の低い異種の膜(不働態膜)が一部に形成される。②また、リチウム負極の表面に析出する電析リチウムがデンドライト、或いは粉末状になり、正極との接触、負極との接触の悪化、或いは負極外へ離脱して溶解に寄与されない。③更に不働態膜の生成\*



【0037】中のRが構造式(3)

【0038】



【0039】で表される化合物である炭酸エステル、例えば2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤を1.0wt%添加された非水電解液を用いたことである。

【0040】このように構成したリチウム二次電池においても、前記第1実施例において説明した同様の充放電実験により充放電可能なサイクル回数を調べた結果、前記リチウム負極の表面に前記添加剤が吸着、或いは化学的に反応して安定な面となり、充放電時の非水電解液の構成物質とリチウム負極2との間の電気化学的な反応が微妙に変化してリチウム金属の析出・溶解の形態が変わり、デンドライトの発生が抑止され、均等な析出や溶解が円滑に生じるためであろうと考えられる現象に基づくものか理由は定かでないが、充放電可能なサイクル数が図2に示されるように当該添加剤を添加しない従来例の29回と比較して65回と約2倍以上と著しく増加させることができ、リチウム負極の充放電特性を著しく向上させることが可能となる。

【0041】因に、前記した二次電池のセル容器内の電★50

\*はリチウム金属の析出時に活性な(析出に際して脱溶媒和されたばかりの溶媒和していない裸の)リチウムイオンと非水電解液との反応でも生成すると考えられるが、このような問題は前記ビス(4-ニトロフェニル)カーボネートからなる添加剤の適量を添加した非水電解液を用いることによってリチウム負極の表面状態が改善され、該リチウム負極の表面への不働態膜の生成が防止されると推考される。

【0035】次に本発明のリチウム二次電池の第2実施例について図2及び図4を参照しながら詳細に説明する。本発明の第2実施例が前記第1実施例と異なっている点は、前記した二次電池のセル容器内の電解液保持材に含浸させた非水電解液として、例えば、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を1:2の容量比で混合した有機溶媒に、6フルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)からなるリチウム塩の電解質を溶解した1mol/lのLiPF<sub>6</sub>/EC+DMCの標準非水電解液に対して、構造式(1)

【0036】

【化12】

※【化13】

※

★解液保持材に含浸させた非水電解液として、前記標準非水電解液に添加剤を添加しない非水電解液と、該標準非水電解液に2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤をその添加量を種々変えて添加した複数の非水電解液を用いた二次電池をそれぞれ前記した充放電実験により充放電可能なサイクル回数を調べた。

【0042】その充放電実験の結果は図4の添加剤の添加量と充放電サイクル数との関係を示す図によって明らかのように、前記標準非水電解液に添加剤を添加しない非水電解液を用いた場合の例に比べて、該標準非水電解液に対する2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤を1.0wt%程度添加された非水電解液を用いた場合では、充放電可能なサイクル回数が極大値となっており、充放電特性が著しく向上することが確認できた。

【0043】なお、前記標準非水電解液に対する2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤の添加量が0.1wt%以下では

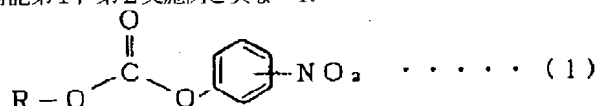
該添加量が少ないため前記リチウム負極2に対する添加効果が殆ど発揮されず、またその添加量が1.0wt%以上では添加剤がリチウム負極2と過剰に反応するためか添加効果は減少する傾向にある。従って、前記標準非水電解液に対する2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤の添加量は1.0wt%程度が最も好ましい。

【0044】次に本発明のリチウム二次電池の第3実施例について図2及び図5を参照しながら詳細に説明する。本発明の第3実施例が前記第1、第2実施例と異なる\*

点、前記した二次電池のセル容器内の電解液保持材に含浸させた非水電解液として、例えば、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を1:2の容量比で混合した有機溶媒に、6フルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)からなるリチウム塩の電解質を溶解した1mol/1のLiPF<sub>6</sub>/EC+DMCの標準非水電解液に対して、構造式(1)

【0045】

【化14】

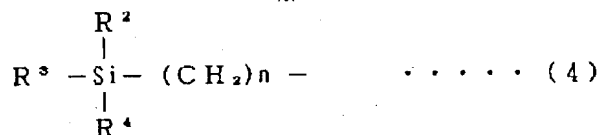


【0046】中のRが構造式(4)

※【化15】

【0047】

※



【0048】で表される化合物である炭酸エステル、例えば2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤を1.0wt%添加された非水電解液を用いたことである。

【0049】このように構成したリチウム二次電池においても、前記第1、第2実施例において説明した同様の充放電実験により充放電可能なサイクル回数を調べた結果、前記リチウム負極の表面に前記添加剤が吸着、或いは化学的に反応して安定な面となり、充放電時の非水電解液の構成物質とリチウム負極との間の電気化学的な反応が微妙に変化してリチウム金属の析出・溶解の形態が変わり、デンドライトの発生が抑止され、均等な析出や溶解が円滑に生じるためであろうと考えられる現象に基づくものか理由は定かでないが、充放電可能なサイクル数が図2に示されるように当該添加剤を添加しない従来例の29回と比較して51回と約1.8倍程度に増加させることができ、リチウム負極の充放電特性を著しく向上させることが可能となる。

【0050】因に、本実施例においても前記した二次電池のセル容器内の電解液保持材に含浸させた非水電解液として、前記標準非水電解液に添加剤を添加しない非水電解液と、該標準非水電解液に2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤をその添加量を種々に変えて添加した複数の非水電解液を用いた二次電池をそれぞれ前記した充放電実験により充放電可能なサイクル回数を調べた。

【0051】その充放電実験の結果は図5の添加剤の添加量と充放電サイクル数との関係を示す図によって明らかのように、前記標準非水電解液に添加剤を添加しない★50

★非水電解液を用いた場合の例に比べて、該標準非水電解液に対する2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤を1.0wt%程度添加された非水電解液を用いた場合では、充放電可能なサイクル回数が極大値となっており、充放電特性が著しく向上することが確認できた。

【0052】なお、前記標準非水電解液に対する2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤の添加量が0.1wt%以下では該添加量が少ないため前記リチウム負極2に対する添加効果は殆どなく、またその添加量が1.0wt%以上では添加剤がリチウム負極と過剰に反応するためか添加効果は減少する傾向にある。従って、前記標準非水電解液に対する2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートからなる添加剤の添加量は1.0wt%程度が最も好ましい。

【0053】従って、上記したビス(4-ニトロフェニル)カーボネート、2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネート、2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネート等を添加剤として1.0wt%程度添加した非水電解液をリチウム二次電池に用いることにより、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電効率の良好な長寿命のリチウム二次電池を実現することができる。

【0054】なお、上記した実施例においては、リチウム二次電池用の非水電解液に用いる溶質(電解質)であるリチウム塩として、LiPF<sub>6</sub>(6フルオロリン酸リチウム)を用いた場合の例について説明したが、本発明はそのような例に限定されるものではなく、例えば、LiCl

$O_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiSbF_6$ ,  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等から選択される少なくとも一種のリチウム塩を用いることができる。

【0055】また、前記電解質の有機溶媒としてはエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合液を用いた場合の例について説明したが、本発明はそのような例に限定されるものではなく、例えば、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート等から選択される少なくとも一種の有機溶媒を用いることができる。

【0056】更に、添加剤としても本実施例ではビス(4-ニトロフェニル)カーボネート、2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネート、2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネート等を用いた場合の例について説明したが、この例の他に例えば、2-(エチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネート、2-(トリエチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネート等から選択される少なくとも一種を添加剤として用いることができる。

【0057】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に係るリチウム二次電池によれば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した標準非水電解液に、ニトロフェニル基を含む炭酸エステル化合物からなる添加剤の適量を添加した非水電解液を用いることによって、充放電可能なサイクル回数が著しく増加され、高電圧及び高エネルギー密度

を保持しつつ、充放電効率の良好な長寿命のリチウム二次電池を容易に実現することが可能となる顕著な効果を奏し、実用上極めて有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム二次電池の充放電特性を測定するためのコイン型セルの一実施例を示す概略分解側断面図である。

【図2】 本発明の標準非水電解液(1mol/l-LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(1:2))へ添加する添加剤別と充放電可能なサイクル数との関係を示す図である。

【図3】 本発明の標準非水電解液へのビス(4-ニトロフェニル)カーボネートの添加量と充放電サイクル数との関係を示す図である。

【図4】 本発明の標準非水電解液への2-(メチルスルホニル)エチル4-ニトロフェニルカーボネートの添加量と充放電サイクル数との関係を示す図である。

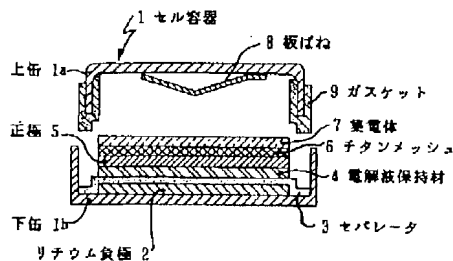
【図5】 本発明の標準非水電解液への2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートの添加量と充放電サイクル数との関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 セル容器
- 1a 上缶
- 1b 下缶
- 2 リチウム負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液保持材
- 5 正極
- 6 チタンメッシュ
- 7 集電体
- 8 板ばね
- 9 ガasket

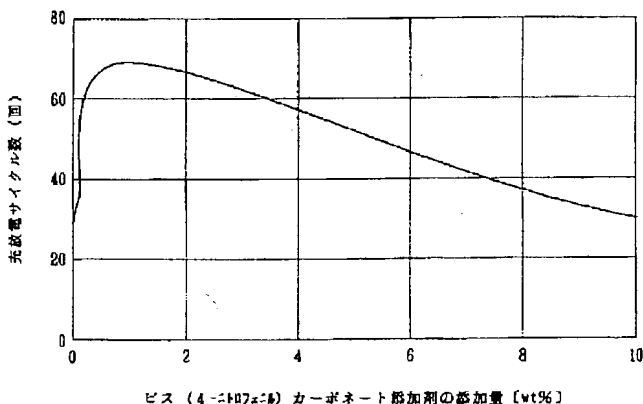
【図1】

本発明のリチウム二次電池の充放電特性を測定するためのコイン型セルの一実施例を示す概略分解側断面図



【図3】

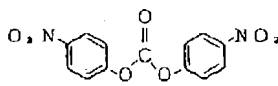
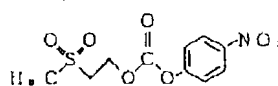
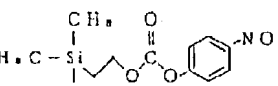
本発明の標準非水電解液へのビス(4-ニトロフェニル)カーボネートの添加量と充放電サイクル数との関係を示す図





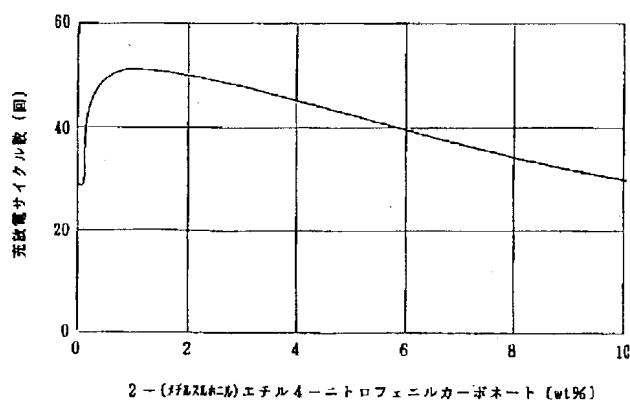
【図2】

本発明の標準非水電解液〔1mol/l-LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(1:2)〕  
へ添加する添加剤別と充放電可能なサイクル数との関係  
を示す図

標準非水電解液 (1mol/l-LiPF <sub>6</sub> /EC+DMC) に対する添加剤	添加量 (wt %)	充放電 サイクル数 (回数)	構 造 式
ビス(4-ニトロフェニル) カーボネート	1.0	69	
2-(メチルシロニル)エチル 4- ニトロフェニル カーボネート	1.0	65	
2-(トリメチルシリル)エチル p ニトロフェニル カーボネート	1.0	51	
添加剤なし	0	29	_____

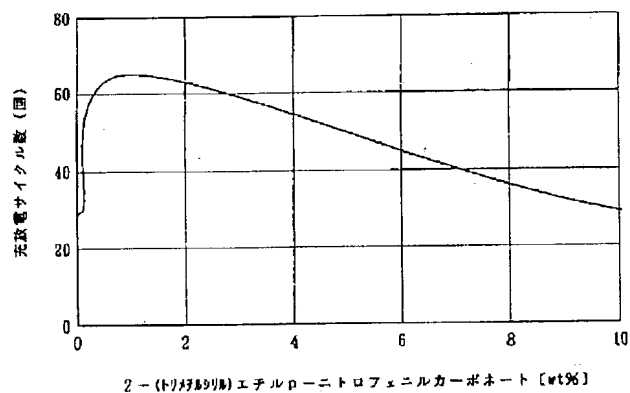
【図4】

本発明の標準非水電解液への2-(メチルシロ  
ニル)エチル 4-ニトロフェニルカーボネートの  
添加量と充放電サイクル数との関係を示す図



【図5】

本発明の標準非水電解液への2-(トリメチルシリル)エチルp-ニトロフェニルカーボネートの添加量と充放電サイクル数との関係を示す図



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 勲

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 宮下 勉

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 山本 保

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内